



KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020050000831 A**
(43)Date of publication of application: **06.01.2005**

(21)Application number: **1020030041384**
(22)Date of filing: **25.06.2003**

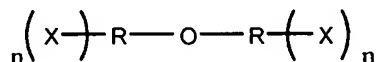
(71)Applicant: **POSTECH FOUNDATION**
(72)Inventor: **HWANG, YONG TAE
LEE, BYEONG DU
OH, WEON TAE
REE, MOON HOR**

(51)Int. Cl **C08F283/00**

(54) REACTIVE RADIAL -STRUCTURED POLYMER COMPRISING ETHER -STRUCTURED CENTER PART AND METHOXY OR ETHOXY SILANE TERMINAL GROUP, PREPARATION METHOD THEREOF, AND POLYMER THIN FILM HAVING LOW DIELECTRIC CONSTANT USING THE POLYMER

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a reactive radial-structured polymer, its preparation method and a polymer thin film using the polymer which contains a nano -sized micropore and has a low dielectric constant.



CONSTITUTION: The reactive radial-structured polymer has an ether structure represented by the formula 1 and contains a methoxy or ethoxy silane terminal group, wherein n is 2 or more; R is a group derived from a polyvalent alcohol (R- (OH)_n, n>=2); X is -OCONH- (CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃, -OCH₂CH(CH₃)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)₂(OC₂H₅), -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)(OC₂H₅)₂ or -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)(OCH₃)₂. Preferably the polymer has a molecular weight of 500 - 20,000.

© KIPO 2005

Legal Status

Date of final disposal of an application (00000000)

Date of registration (00000000)

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

BEST AVAILABLE COPY

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C08F 283/00

(11) 공개번호
(43) 공개일자

10-2005-0000831
2005년01월06일

| | |
|-----------|--|
| (21) 출원번호 | 10-2003-0041384 |
| (22) 출원일자 | 2003년06월25일 |
| (71) 출원인 | 학교법인 포항공과대학교 대한민국 790-330 경북 포항시 남구 효자동 산31번지 |
| (72) 발명자 | 이문호 대한민국 790-390 경상북도포항시남구지곡동756교수숙소에프-1903호 오원태 대한민국 790-784 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교화학과 황용택 대한민국 790-784 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교화학과 이병두 대한민국 790-784 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교화학과 |
| (74) 대리인 | 오규환 장성구 |
| (77) 심사청구 | 있음 |
| (54) 출원명 | 반응성 방사구조 고분자 및 이를 이용한 저유전성 고분자복합체 박막 |

요약

본 발명은 에테르 구조의 중심부를 갖고, 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는 반응성 방사구조 고분자 및 이를 이용한 저유전성 고분자 복합체 박막에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 반응성 말단기를 갖는 방사형 고분자를 사용하여 저유전상수 박막 재료인 실리케이트 고분자 내부에 나노미터 크기의 미세한 기공을 고르게 생성시킬 수 있으며, 미세한 기공이 도입된 실리케이트 고분자 재료는 매우 낮은 유전상수를 갖는 장점이 있다.

대표도

도1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 제조된 고분자 A의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 2는 실시예 1에서 제조된 고분자 A의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 3은 실시예 1에서 제조된 고분자 A의 ¹³C NMR 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 2에서 제조된 고분자 B의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 2에서 제조된 고분자 B의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

도 6은 실시예 2에서 제조된 고분자 B의 ¹³C NMR 스펙트럼이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 에테르 구조의 중심부를 갖고, 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는 반응성 방사구조 고분자 및 이를 이용한 저유전상수 고분자 복합체 박막에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 실세스퀴옥센 등의 실리케이트 고분자재료에 나노미터 크기의 기공을 만들 수 있는 기공유도체로서 반응성 말단기를 갖는 방사구조 고분자 및 이를 이용한 초저유전 고분자 복합체 박막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

최근 전자산업에서는 다층구조를 갖는 집적회로의 밀도, 예를 들면 메모리와 논리칩들을 증가시켜, 회로의 수행능력을 증가시키고 비용을 절감하려는 연구가 계속되고 있다. 이러한 연구의 목표를 달성하기 위하여, 칩크기를 계속적으로 줄이고 있으며, 이와 동시에 절연체의 유전상수를 낮출 수 있는 새로운 저유전재료를 개발하는 연구에 박차를 가하고 있다. 현재 사용되고 있는 유전물질은 실리콘 다이옥사이드로서 유전상수는 대략 3.5 내지 4.0이다. 실리콘 다이옥사이드는 반도체 제조공정과 관련된 처리과정의 다양한 화학적, 열적 처리를 견딜 수 있을 만큼 강한 물리적 성질 및 열적 안정성을 가지고 있다.

그러나, 최근의 다층구조를 갖는 고성능 집적회로는 도체로서 전도성이 뛰어나며 값이 비교적 저렴한 구리를 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 함께, 저유전 절연물질로서 유전상수 2.5 이하를 만족할 수 있는 신소재의 개발을 필요로 하고 있다. 집적회로의 크기가 점점 작아짐에 따라 신호 지연과 크로스토크 현상은 디바이스 성능향상에 있어 큰 문제점으로 지적되고 있으며, 그러한 신호 지연과 크로스토크 문제를 해결하기 위하여 저유전 특성을 갖는 절연물질의 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

전세계적으로 실리케이트계 및 나노기공 실리케이트계, 방향족계 고분자, 불소화 방향족 고분자계, 유기-무기 복합재료 등을 대상으로 한 저유전특성 재료의 개발에 많은 연구가 진행되고 있다. 초저유전재료 개발은 2.5 이하의 유전율 구현의에도 반도체 제조공정과 반도체 내구성에 요구되는 열안정성, 기계적 성질, 챔-멕 폴리싱(chem-mech polishing) 적합성, 에칭(etching) 특성, 계면 적합성, 전기적 특성 등의 확보가 필요하다.

초저유전 상수 특성을 갖는 절연물질의 개발을 위해 나노미터 크기의 기공을 절연물질 또는 절연물질의 박막내에 도입해야 하는데, 주로 나노기공을 유도할 수 있는 유기 고분자 화합물을 사용하여 열분해를 통하여 절연재료 내에 나노미터 크기의 기공을 유도하는 방법을 사용한다. 하지만 지금까지의 기술은 나노기공의 크기와 분포를 이상적인 수준에서 제어하기가 어렵다. 그 원인은 절연재료와 기공 유도체 고분자의 상분리 현상과 이에 따른 기공크기의 불규칙성 및 기공분포의 불균일성 때문이다.

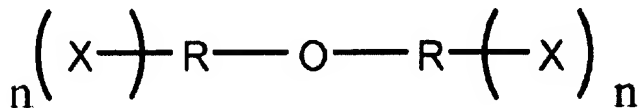
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 반도체 제조공정과 반도체 내구성에 요구되는 제반 특성이 우수하면서 낮은 유전율을 갖도록 하기 위하여, 고분자 복합체 내에 나노기공을 형성시키기 위한 반응성 방사구조 고분자 및 이를 이용한 저유전성 고분자 복합체 박막을 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 에테르 구조를 갖고, 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는 방사형 고분자를 제공한다.

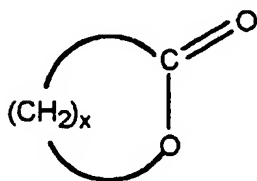
화학식 1



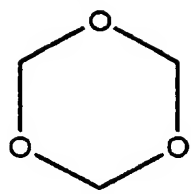
상기 화학식 1에서, n은 방사형 고분자의 가지수를 나타내며 2 이상의 값을 가지고, R은 다가알콜(R-(OH)_n (n≥2))에서 유래한 것이며, X는 -OCONH-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃, -OCH₂CH(CH₃)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)₂(OC₂H₅), -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)(OC₂H₅)₂ 및 -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)(OCH₃)₂ 중에서 선택된 하나의 말단기를 나타낸다.

본 발명의 방사형 고분자는, 하기 화학식 2 내지 5 중 하나의 환형구조 유기모노머를 다가알콜과 개환중합시키고, 그 결과물을 다시 메톡시기 또는 에톡시기를 갖는 실란화합물과 반응시켜 제조될 수 있다. 상기 다가알콜(R-(OH)_n (n≥2))은 디(트리메틸올프로판), 디(펜타에리트리톨) 또는 그의 유도체인 것이 바람직하다.

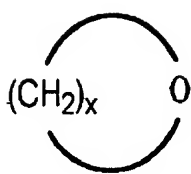
화학식 2



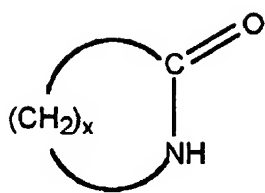
화학식 3



화학식 4



화학식 5

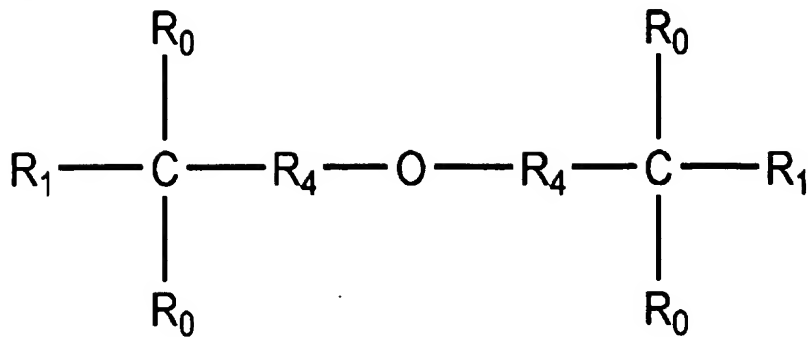


상기 화학식 2 내지 5에서 x는 2 내지 5의 값을 가진다.

본 발명의 방사형 고분자 제조에 있어서, 메톡시기 또는 에톡시기를 갖는 실란화합물은 3-이소시아네이트프로필 트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필 디메틸에톡시실란, 3-글리시독시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-글리시독시프로필 메틸디메톡시실란 중에서 선택된 하나인 것이 바람직하다.

본 발명의 상기 화학식 1의 방사형 고분자는, 분자량이 500 내지 20,000인 것이 바람직하다.

본 발명의 방사형 고분자는, 또한 하기 화학식 6으로 표시되는 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는 방사형 고분자가 바람직하다.



상기 화학식 6에서 R₀는 -CH₂O-[CO-(CH₂)₅-O]_m-X, R₁은 -C₂H₅ 또는 -CH₂O-[CO-(CH₂)₅-O]_m-X이고, X는 -OCONH-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃,

-OCH₂CH(CH₃)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)₂(OC₂H₅), -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)(OC₂H₅)₂ 및 -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)(OCH₃)₂ 중에서 선택된 하나의 치환기를 나타내고, R₄는 알킬렌 또는 아릴렌 이다.

상기 화학식 6의 방사형 고분자에서 중합도 m은 2 내지 20인 것이 바람직하다.

상기의 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 방사형 고분자와 실리케이트 고분자 화합물의 혼합물을 졸-겔 반응 및 열분해시켜 제조된 나노기공이 도입된 저유전상수 고분자 복합체 박막을 제공한다.

본 발명의 저유전상수 고분자 박막에 있어서, 실리케이트 고분자 화합물은 메틸실세스퀴옥센, 에틸실세스퀴옥센 또는 하이드로젠실세스퀴옥센인 것이 바람직하다.

본 발명의 저유전상수 고분자 복합체에 있어서, 상기 실리케이트 고분자는 트리클로로실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸디에톡시실란, 에틸디메톡시실란, 비스트리에톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴옥탄 및 비스트리메톡시실릴헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 한가지 이상을 졸-겔 반응시켜 제조되는 것이 바람직하다.

본 발명의 저유전상수 고분자 복합체 제조에 있어서, 상기 방사형 고분자 및 상기 실리케이트 고분자 화합물의 혼합 중량비는 1:99 내지 50:50인 것이 바람직하다.

본 발명의 저유전상수 고분자 복합체를 박막형태로 제조시에는, 상기 혼합물을 200 내지 500℃의 온도에서 질소 분위기 또는 진공상태에서 열처리하는 것이 바람직하다.

이하, 본 발명의 에테르 구조의 중심부를 갖고, 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는 반응성 방사구조 고분자 및 이를 이용한 저유전상수 고분자 복합체 박막에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

본 발명은 실세스퀴옥센 등의 실리케이트 고분자 재료에 나노미터 크기의 기공을 만들 수 있는 유기물 기공유도체 및 나노미터 크기의 기공을 갖는 저유전상수 실세스퀴옥센 고분자에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 실세스퀴옥센 고분자 또는 실세스퀴옥센 고분자 박막 내에 만들어지는 기공의 크기를 수나노미터 이내에서 일정한 수준으로 유지할 수 있으며, 실세스퀴옥센과 기공유도체 간의 상분리현상을 억제함으로써 형성된 기공이 실세스퀴옥센 고분자 또는 실세스퀴옥센 고분자 박막 내에 균일하게 분포하도록 제어할 수 있다.

에테르 구조의 중심부를 갖고, 반응성 메톡시 또는 에톡시 말단기를 갖는 방사형 고분자 및 저유전상수 실리콘계 고분자를 제조하는 공정은 다음과 같다.

제 1 단계에서, 상기 화학식 2 내지 화학식 5의 환형구조를 갖는 유기모노머와 R-(OH)_n로 표시되는 다가알콜을 12:1 내지 120:1의 몰비로 혼합하고 적절한 반응온도, 예를 들면 100 내지 200℃에서 개환중합시킨다.

화학식 2 내지 5로 나타나는 환형구조 유기모노머에 있어서, x는 2 내지 5 범위이며, 상기 범위 밖의 환형구조 유기모노머는 개환중합 반응이 잘 일어나지 않으므로 바람직하지 못하다.

이때 중합되는 방사형 고분자의 분자량(가지 길이)을 조절하기 위해서 환형구조의 유기모노머와 다가알콜의 몰비를 적절히 조절할 수 있다. 상기 중합 반응 혼합물에, 필요에 따라 스테이너스(stannous) 2-에틸 헥사노에이트와 같은 촉매를 다가알콜의 1/200 내지 1/50의 몰비만큼 첨가하는 것이 바람직하다.

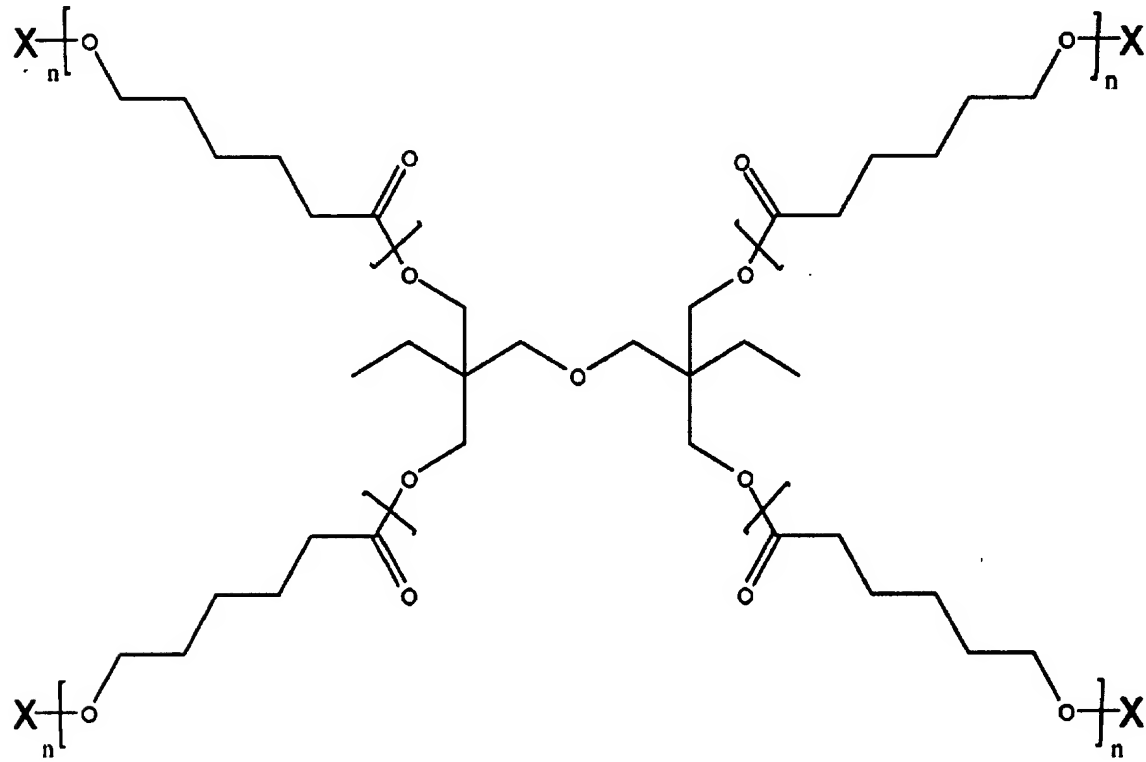
개환중합 반응을 통하여 화학식 1에서 말단기 x가 수소인 방사형 고분자 물질을 제조할 수 있다.

개환중합된 방사형 고분자의 분자량이 작은 경우에는 점도가 높은 투명한 액체 형태로 제조되고, 분자량이 높은 경우에는 녹는점이 낮은 흰색 고체 형태로 제조된다.

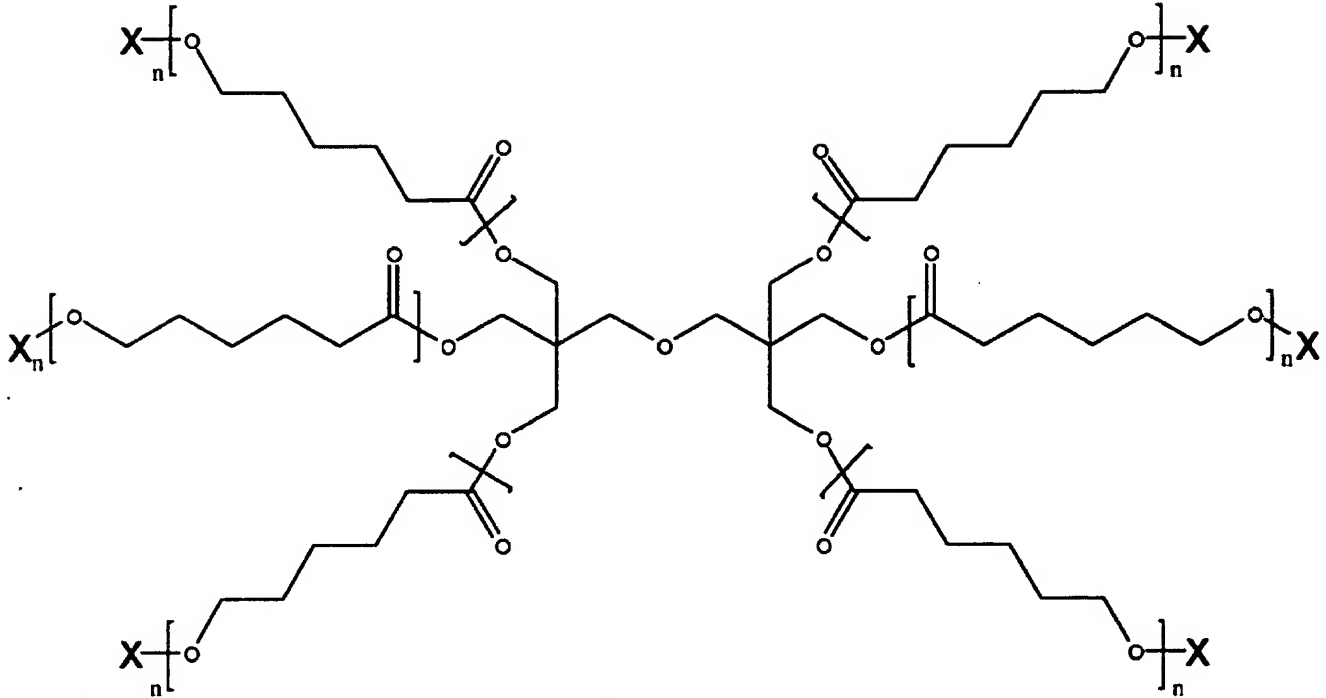
제 2 단계에서, 1단계에서 개환중합된 방사형 고분자와 반응성 말단기로서 에톡시기 또는 메톡시기를 가지는 실란화합물을 반응시켜, 화학식 1의 방사형 고분자를 제조할 수 있다.

상기 메톡시 또는 에톡시 말단 실란화합물로는 3-이소시아네이트프로필 트리에톡시실란(3-isocyanatopropyl triethoxysilane), 3-글리시독시프로필 디메틸에톡시실란(3-glycidoxypropyl dimethylethoxysilane), 3-글리시독시프로필 메틸디에톡시실란(3-glycidoxypropyl methyldiethoxysilane) 또는 3-글리시독시프로필 메틸디메톡시실란(3-glycidoxypropyl methyldimethoxysilane)을 사용할 수 있다. 상기 개환중합된 고분자 및 메톡시 또는 에톡시 말단 실란 화합물을 1:0.1 내지 1:5 의 중량비로 혼합한 후, 유기용매(테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 1,3-디옥산, 1,4-디옥산 또는 이들의 혼합용액)에서 60 내지 80℃의 온도로 반응시키는 것이 바람직하다. 화학식 1의 방사형 고분자의 구체적인 예로서 화학식 6의 화합물이 있으며, 더욱 구체적인 예로서 하기 화학식 7 또는 화학식 8의 구조를 갖는 에톡시 또는 메톡시 실란의 말단기를 갖는 방사형 고분자가 포함된다.

화학식 7



화학식 8



상기 화학식 7 내지 8에 있어서, X는 상기 화학식 6에서 정의한 바와 같다.

상기 화학식 1의 방사형 고분자는 반응생성혼합물로부터 유기용매를 제거하고 n-펜탄 용매를 첨가하여 미반응 불순물을 제거한 후 건조하여 수득할 수 있으며, 일반적으로 분자량은 500 내지 20,000 범위이다. 분자량이 500 미만 또는 20,000을 초과하는 고분자는 기공유도체로서 적절히 작용하지 못하므로 바람직하지 못하다.

상기 화학식 6의 방사형 고분자는 중합도 m이 2 내지 20인 것이 바람직하다.

중합도가 2 미만인 경우에는 방사형 고분자로서의 기능이 떨어지므로 바람직하지 못하고, 20을 초과하는 경우에는 고분자 복합체 내에서 방사형 고분자들간의 자발적 응집현상으로 인해 열처리를 통해 생성되는 기공의 크기가 매우 커져서 복합체 박막의 기계적 특성을 악화시키므로 바람직하지 못하다.

본 발명에 따른 반응성 말단기를 가지는 방사형 고분자는 실세스퀴옥센 고분자와 같은 실리케이이트 고분자 박막내에 기공을 도입하는 유도체로 유용하게 사용될 수 있다.

실리케이이트 고분자 화합물은 메틸실세스퀴옥센, 에틸실세스퀴옥센 및 하이드로젠실세스퀴옥센 중에서 선택된 하나일 수 있다.

또한 실리케이이트 고분자는 트리클로로실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸디에톡시실란, 에틸디메톡시실란, 비스트리메톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴메탄, 비스트리에톡시실릴옥탄 및 비스트리메톡시실릴헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 한가지 이상을 줄-겔 반응시켜 제조할 수 있다.

상기 화학식 1의 반응성 말단기 함유 방사형 고분자는 200°C 내지 400°C의 온도 범위에서 완전히 열분해되는 특성을 가지며 반응성 말단기로서 메톡시 또는 에톡시기를 가지므로, 실세스퀴옥센 고분자의 말단에 있는 메톡시 또는 에톡시기와 반응하여 결합을 만들 수 있다.

실세스퀴옥센 고분자와 화학식 1의 반응성 말단기 함유 방사형 고분자를 중량비로 99:1 내지 50:50의 비율로 유기용매(예를 들면, 메틸이소부틸케톤, 아세톤, 메틸에틸케톤 또는 톨루엔)에 혼합하여 균일한 용액으로 만든 후, 상온 내지 200°C 이하의 온도에서 줄-겔 반응시켜 고분자 복합체를 제조할 수 있다.

상기 방사형 고분자와 상기 실리케이이트 고분자 화합물의 혼합시 중량비는 1:99 내지 50:50인 것이 바람직하는데 방사형 고분자의 함량이 50 중량%를 초과하는 경우에는 기공의 형성이 용이하지 않아 바람직하지 못하다. 과량의 방사형 고분자는 복합체 내에서 자발적인 응집이 강하게 일어나서 마이크로 사이즈의 기공이 형성되며 이로 인해 박막의 기계적 강도가 약화되기 때문이다.

상기 고분자 복합체를 박막상태로 제조하기 위해서는, 유기용매에 균일하게 분산된 실리케이트 고분자와 반응성 말단기를 가지는 방사형 고분자 반응 혼합물을 기질, 예를 들면 실리콘 기질에 스펀코팅하고 이 상태에서 졸-겔 반응시킨다. 이때, 박막의 두께는 용액에 포함된 두 고분자의 농도 및 스펀코팅의 회전속도로써 조절할 수 있다.

상기 고분자 복합체는 실리케이트 고분자와 방사형 고분자의 반응성 말단기가 서로 결합되어 있으므로 실리케이트 고분자의 경화과정 중에 실리케이트 고분자 및 기공 유도체로 사용된 방사형 고분자 간의 상분리 현상을 억제할 수 있고, 200내지 500℃의 온도 및 진공 또는 질소분위기 하에서의 열처리 시 기공 유도체인 방사형 고분자의 분해가 완전히 이루어져, 박막 내에 나노미터 크기의 기공이 형성될 수 있다. 반응온도가 200℃ 미만인 경우에는 실리케이트 고분자의 열경화가 용이하지 않아 바람직하지 못하고, 500℃를 초과하는 경우에는 고분자 복합체 구조의 열분해가 진행되므로 바람직하지 못하다.

또한 진공 또는 질소분위기가 아닌 공기 중에서 열처리하는 경우에는 산소에 의한 고분자 복합체 구조의 산화와 이에 따른 분해가 촉진되므로 바람직하지 못하다.

상기와 같이 나노 기공을 함유하는 실리케이트 고분자 복합체 박막을 제조하기 위해서, 중심 실리콘 원소에 수소, 메틸, 또는 에틸기를 함유하며 반응성 말단기로서 메톡시 또는 에톡시기를 함유하고, 평균 분자량(M_w)이 3,000 내지 20,000g/mol인 실세스퀴옥센 고분자가 많이 사용된다.

상기와 같이 기공이 도입된 실리케이트 고분자는 기공 유도체의 투입량에 따라 형성되는 기공의 함량이 달라지게 된다.

상기와 같이 제조된 실세스퀴옥센 고분자 또는 그 박막은 대체로 633 nm의 파장에서 1.15 내지 1.40의 굴절율을 갖는다.

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 보호 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

실시예 1: 반응성 말단기를 갖는 방사형 4-가지 고분자의 합성 및 이를 이용한 저유전상수 실세스퀴옥센 고분자 박막의 제조

40g (344.5mmol)의 ϵ -카프로락톤과 2g (8.5 mmol)의 디(트리메틸올) 프로판을 완전히 건조된 반응기에 넣은 후, 교반시키며 질소분위기하에서 가열하여 110℃로 유지하였다. 혼합물이 완전히 용융혼합되어 투명해진 후 거기에 스테이너스 2-에틸헥사노에이트를 디(트리메틸올) 프로판의 1/100 몰에 해당하는 양으로서 1% 톨루엔 용액 4 mL를 첨가하였다. 모든 반응물이 첨가된 반응용기의 온도를 110℃로 유지한 상태에서 계속 교반시키며 24시간 반응시켰다. 반응이 종결된 후 합성된 고분자화합물을 소량의 테트라하이드로퓨란 용액에 녹인 후, 차가운 메탄올을 첨가시켜 침전시켰다. 침전된 고분자 화합물을 분리하고 진공 건조시켜 수율 90%이상으로 분자량(M_w)이 7,000g/mol이고 화학식 7에서 X가 수소인 흰색의 방사형 4-가지 고분자(중간체)를 얻었다.

상기 고분자 물질 12.0g 을 완전히 건조된 반응기에 넣은 후, 여기에 테트라하이드로퓨란 용매 200 mL 를 넣어 교반시키며 완전히 녹여 투명하고 균일한 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액에 광량의 3-이소시아네이트프로필 트리에톡시실란 6.0 g을 첨가하고 질소분위기에서 60℃ 온도로 교반하며 48 시간동안 반응시켰다. 반응종결 후, 반응혼합 용액에 들어있는 용매를 감압하여 제거하고 펜탄을 첨가하여 분자량(M_w)이 8,000g/mol이고, 반응성 말단기로서 트리에톡시실란기를 갖는 화학식 7에서 X가 -OCONH-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃인 방사형 4-가지 고분자(고분자 A)를 제조하였다. 상기 고분자 생성물을 침전시켜 분리하고 진공상태에서 건조하였으며 수득율은 90%이상이었다. 상기 고분자 물질을 적외선 분광기(IR) 및 핵자기 공명 스펙트럼(NMR)을 이용하여 합성 여부를 확인하였다. 도 1 내지 도 3을 통하여 고분자 A의 구조를 갖는 고분자가 생성된 것을 확인할 수 있었다.

상기 고분자 A 0.1g 및 분자량(M_w) 이 10,000g/mol 인 메틸실세스퀴옥센 0.9g을 메틸이소부틸케톤 용매 9g에 균일하게 용해시킨 반응혼합물(샘플번호: MS1-10)을 준비하여 유전상수를 측정하기 위한 박막을 제조하였다. 실리콘 기질 또는 알루미늄 코팅된 슬라이드글라스 위에 약 1000 내지 5000rpm의 속도로 스펀코팅하여 약 100nm 두께의 박막을 제조하였다. 상기 박막을 질소분위기 하에서 2℃/min로 승온하여 400℃까지 가열한 후, 400℃에서 60분간 유지하여 열처리하였다. 상기 열처리 후 승온속도와 동일한 속도로 냉각시켜 나노사이즈 기공이 도입된 초저유전성 메틸실세스퀴옥센 박막을 제조하였다.

제조된 박막의 유전상수를 측정하기 위하여 두 종류의 소자를 사용하였는데, 먼저 MIM(metal/insulator/metal) 소자는 1.2 × 3.8 cm²의 슬라이드 글라스 위에 지름 5mm 크기의 알루미늄 하부 전극을 증착한 것을 사용하였다. 그 상부에 MSSQ(메틸실세스퀴옥센)/(고분자 A) 혼합용액을 스펀코팅하여 박막을 형성시킨 후, 상기와 같이 경화시키고 다시 알루미늄 상부 전극을 진공 증착하여 유전상수 측정용 소자를 제작하였다. 또한 MIS (금속/인슐레이터/반도체) 소자 제작에 있어서는 Si-웨이퍼를 하부전극으로 하고 MIM 소자와 동일한 방법으로 그 상부에 MSSQ/(고분자 A) 혼합용액을 스펀코팅시켜 박막을 형성시켰다. 열처리를 통하여 제조된 박막 위에 지름 1mm 크기의 알루미늄 상부 전극을 진공증착시켜 소자를 제작하였으며, 상기와 같이 제작된 소자를 HP 4194A(주파수: 1MHz)를 사용하여, 상온에서 유전상수를 측정한 결과 1.840±0.010 로 측정되었다.

실시예 2: 반응성 말단기를 갖는 방사형 6-가지 고분자의 합성 및 저유전상수 실세스퀴옥센 고분자 박막의 제조

20g (175 mmol)의 ϵ -카프로락톤, 0.9g (3.6mmol)의 디(펜타에리트리톨) 및 디(펜타에리트리톨)의 1/100몰에 해당하는 양의 스테이너스 2-에틸헥사노에이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 반응시켜 수율 90% 이상으로 분자량(M_w) 8,000 g/mol인 흰색의 방사형 6-가지 고분자(화학식 8에서 X가 수소인 화합물)를 얻었다.

상기 고분자 물질 10g을 광량의 3-이소시아네이트프로필 트리에톡시실란 8g과 실시예 1과 같이 반응시켜 분자량(M_w)이 9,000 g/mol이고 반응성 말단기로서 트리에톡시실란기를 갖는 방사형 6-가지 고분자(화학식 8에서 X가 -OCONH-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃인 화합물; 고분자 B)를 제조하였다. 또한, 실시예 1과 같은 방법으로 합성 여부를 NMR 및 IR로 확인하였다. 도 4 내지 도 6을 통하여 고분자 B의 구조를 갖는 고분자가 생성된 것을 확인할 수 있었다.

상기와 같이 제조된 고분자 B 0.1g 및 분자량(M_w)이 10,000g/mol 인 메틸실세스퀴옥센 0.9g을 실시예 1과 동일한 방법으로 실세스퀴옥센 박막을 제조하여 유전상수를 측정한 결과 1.830±0.010로 나타났다.

실시예 3 내지 64

사용한 고분자의 종류나 함량만 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 방사형 고분자 합성 및 실세스퀴옥센 고분자 박막의 제조를 실시하였다. 또한 실시예 3 내지 64에서도 실시예 1과 같이, 메톡시 또는 에톡시실란기를 갖는 방사형 고분자 및 실리케이트 고분자 혼합시 유기용매로서 메틸이소부틸케톤으로서 9g을 사용하였다.

하기 표 1은 유기 기공유도체로서의 방사형 고분자 및 실세스퀴옥센 고분자의 종류를 달리하여 실시한 실시예들의 결과를 정리한 것이다. 실시예를 통하여 확인한 결과, 기공유도체의 함량이 증가할수록 유전상수가 감소하는 특징을 나타냈다.

하기 표 1에서 표시된 기호 및 공통사항은 아래와 같다.

R-(OH)_n의 종류

DTM : 디(트리메틸올)프로판

DPET : 디(펜타에리트리톨)

실란 화합물의 종류

3-IPTE : 3-이소시아네이트프로필 트리에톡시실란

3-GPDME : 3-글리시독시프로필 디메틸에톡시실란

3-GPMDE : 3-글리시독시프로필 메틸디에톡시실란

3-GPMDM : 3-글리시독시프로필 메틸디메톡시실란

[표 1a]

| 실시예 | R-(OH) _n | 실란 화합물 | 가지수 | 방사형고분자 첨가량(g) | 실리케이트고분자 및 첨가량(g) | 유전상수 |
|-----|---------------------|---------|-----|---------------|-------------------|-------------|
| 1 | DTM | 3-IPTE | 4 | 0.1 | 메틸실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.010 |
| 2 | DPET | 3-IPTE | 6 | 0.1 | 메틸실세스퀴옥센 0.9 | 1.830±0.010 |
| 3 | DTM | 3-IPTE | 4 | 0.2 | 메틸실세스퀴옥센 0.8 | 1.800±0.020 |
| 4 | DTM | 3-IPTE | 4 | 0.3 | 메틸실세스퀴옥센 0.7 | 1.650±0.030 |
| 5 | DTM | 3-IPTE | 4 | 0.4 | 메틸실세스퀴옥센 0.6 | 1.440±0.050 |
| 6 | DPET | 3-IPTE | 6 | 0.2 | 메틸실세스퀴옥센 0.8 | 1.800±0.020 |
| 7 | DPET | 3-IPTE | 6 | 0.3 | 메틸실세스퀴옥센 0.7 | 1.630±0.010 |
| 8 | DPET | 3-IPTE | 6 | 0.4 | 메틸실세스퀴옥센 0.6 | 1.440±0.010 |
| 9 | DTM | 3-IPTE | 4 | 0.1 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 10 | DTM | 3-IPTE | 4 | 0.2 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.8 | 1.790±0.020 |
| 11 | DTM | 3-IPTE | 4 | 0.3 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.7 | 1.650±0.030 |
| 12 | DTM | 3-IPTE | 4 | 0.4 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.6 | 1.450±0.050 |
| 13 | DPET | 3-IPTE | 6 | 0.1 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 14 | DPET | 3-IPTE | 6 | 0.2 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.8 | 1.810±0.030 |
| 15 | DPET | 3-IPTE | 6 | 0.3 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.7 | 1.640±0.030 |
| 16 | DPET | 3-IPTE | 6 | 0.4 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.6 | 1.430±0.050 |
| 17 | DTM | 3-GPDME | 4 | 0.1 | 메틸실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 18 | DTM | 3-GPDME | 4 | 0.2 | 메틸실세스퀴옥센 0.8 | 1.790±0.020 |
| 19 | DTM | 3-GPDME | 4 | 0.3 | 메틸실세스퀴옥센 0.7 | 1.670±0.040 |
| 20 | DTM | 3-GPDME | 4 | 0.4 | 메틸실세스퀴옥센 0.6 | 1.430±0.050 |

[표 1b]

| 실시예 | R-(OH) _n | 실란 화합물 | 가지수 | 방사형고분자 첨가량(g) | 실리케이트고분자 및 첨가량(g) | 유전상수 |
|-----|---------------------|---------|-----|---------------|-------------------|-------------|
| 21 | DPET | 3-GPDME | 6 | 0.1 | 메틸실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 22 | DPET | 3-GPDME | 6 | 0.2 | 메틸실세스퀴옥센 0.8 | 1.810±0.020 |
| 23 | DPET | 3-GPDME | 6 | 0.3 | 메틸실세스퀴옥센 0.7 | 1.640±0.030 |
| 24 | DPET | 3-GPDME | 6 | 0.4 | 메틸실세스퀴옥센 0.6 | 1.450±0.050 |
| 25 | DTM | 3-GPDME | 4 | 0.1 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 26 | DTM | 3-GPDME | 4 | 0.2 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.8 | 1.800±0.020 |
| 27 | DTM | 3-GPDME | 4 | 0.3 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.7 | 1.640±0.040 |

| | | | | | | |
|----|------|---------|---|-----|--------------------|-------------|
| 28 | DTM | 3-GPDME | 4 | 0.4 | 하이드로젠실세스퀴옥센 | 1.430±0.050 |
| 29 | DPET | 3-GPDME | 6 | 0.1 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.9 | 1.830±0.020 |
| 30 | DPET | 3-GPDME | 6 | 0.2 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.8 | 1.790±0.030 |
| 31 | DPET | 3-GPDME | 6 | 0.3 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.7 | 1.660±0.040 |
| 32 | DPET | 3-GPDME | 6 | 0.4 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.6 | 1.450±0.050 |
| 33 | DTM | 3-GPMDE | 4 | 0.1 | 메틸실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 34 | DTM | 3-GPMDE | 4 | 0.2 | 메틸실세스퀴옥센 0.8 | 1.810±0.020 |
| 35 | DTM | 3-GPMDE | 4 | 0.3 | 메틸실세스퀴옥센 0.7 | 1.640±0.040 |
| 36 | DTM | 3-GPMDE | 4 | 0.4 | 메틸실세스퀴옥센 0.6 | 1.440±0.050 |
| 37 | DPET | 3-GPMDE | 6 | 0.1 | 메틸실세스퀴옥센 0.9 | 1.850±0.020 |
| 38 | DPET | 3-GPMDE | 6 | 0.2 | 메틸실세스퀴옥센 0.8 | 1.800±0.020 |
| 39 | DPET | 3-GPMDE | 6 | 0.3 | 메틸실세스퀴옥센 0.7 | 1.630±0.030 |
| 40 | DPET | 3-GPMDE | 6 | 0.4 | 메틸실세스퀴옥센 0.6 | 1.440±0.050 |
| 41 | DTM | 3-GPMDE | 4 | 0.1 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.9 | 1.850±0.020 |
| 42 | DTM | 3-GPMDE | 4 | 0.2 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.8 | 1.790±0.020 |

[표 1c]

| 실시예 | R-(OH) _n | 실란 화합물 | 가치수 | 방사형고분자 첨 가량(g) | 실리케이트고분자 및 첨가량(g) | 유전상수 |
|-----|---------------------|---------|-----|-------------------|----------------------|-------------|
| 43 | DTM | 3-GPMDE | 4 | 0.3 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.7 | 1.660±0.020 |
| 44 | DTM | 3-GPMDE | 4 | 0.4 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.6 | 1.440±0.020 |
| 45 | DPET | 3-GPMDE | 6 | 0.1 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.9 | 1.850±0.020 |
| 46 | DPET | 3-GPMDE | 6 | 0.2 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.8 | 1.800±0.030 |
| 47 | DPET | 3-GPMDE | 6 | 0.3 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.7 | 1.650±0.040 |
| 48 | DPET | 3-GPMDE | 6 | 0.4 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.6 | 1.450±0.050 |
| 49 | DTM | 3-GPMDM | 4 | 0.1 | 메틸실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 50 | DTM | 3-GPMDM | 4 | 0.2 | 메틸실세스퀴옥센 0.8 | 1.800±0.020 |
| 51 | DTM | 3-GPMDM | 4 | 0.3 | 메틸실세스퀴옥센 0.7 | 1.640±0.040 |
| 52 | DTM | 3-GPMDM | 4 | 0.4 | 메틸실세스퀴옥센 0.6 | 1.450±0.050 |
| 53 | DPET | 3-GPMDM | 6 | 0.1 | 메틸실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 54 | DPET | 3-GPMDM | 6 | 0.2 | 메틸실세스퀴옥센 0.8 | 1.800±0.020 |
| 55 | DPET | 3-GPMDM | 6 | 0.3 | 메틸실세스퀴옥센 0.7 | 1.650±0.030 |
| 56 | DPET | 3-GPMDM | 6 | 0.4 | 메틸실세스퀴옥센 0.6 | 1.440±0.050 |
| 57 | DTM | 3-GPMDM | 4 | 0.1 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 58 | DTM | 3-GPMDM | 4 | 0.2 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.8 | 1.810±0.020 |
| 59 | DTM | 3-GPMDM | 4 | 0.3 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.7 | 1.660±0.040 |
| 60 | DTM | 3-GPMDM | 4 | 0.4 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.6 | 1.440±0.050 |

| | | | | | | |
|----|------|---------|---|-----|--------------------|-------------|
| 61 | DPET | 3-GPMDM | 6 | 0.1 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.9 | 1.840±0.020 |
| 62 | DPET | 3-GPMDM | 6 | 0.2 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.8 | 1.800±0.030 |
| 63 | DPET | 3-GPMDM | 6 | 0.3 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.7 | 1.640±0.040 |
| 64 | DPET | 3-GPMDM | 6 | 0.4 | 하이드로젠실세스퀴옥센 0.6 | 1.440±0.050 |

발명의 효과

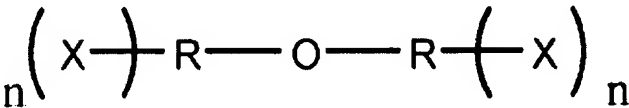
이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면 메톡시 또는 에톡시실란기를 갖는 방사형 고분자를 기공유도체로 이용하여 10nm 이하의 기공을 실세스퀴옥센 고분자 재료 내에 균일하게 분포하도록 제조할 수 있으며, 제조된 실세스퀴옥센 고분자 박막은 초저유전상수 특성(유전율 2.0 미만)을 갖는다. 본 발명의 나노기공이 도입된 실세스퀴옥센 고분자 박막은 반도체 및 전자부품의 절연재료로서 응용할 경우 유전율 및 절연성 측면에서 높은 성능을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 에테르 구조를 갖고, 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는 방사형 고분자:

<화학식 1>



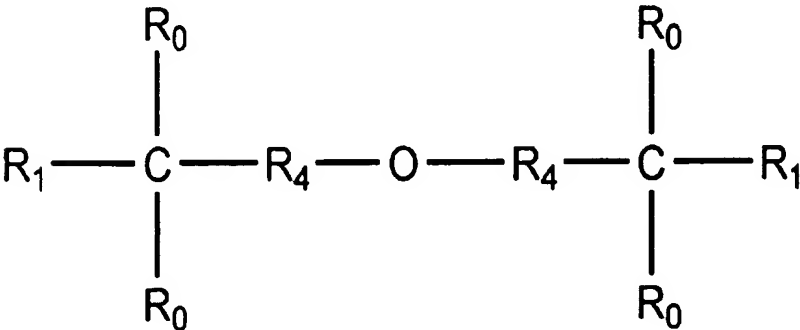
상기 화학식 1에서 n은 2 이상이고, R은 다가알콜(R-(OH)_n (n≥2))에서 유래한 것이며, X는 -OCONH-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃, -OCH₂CH(CH₃)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)₂(OC₂H₅)₂), -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)(OC₂H₅)₂ 및 -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)(OCH₃)₂ 중에서 선택된 하나의 말단기를 나타낸다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 6으로 표시되는 메톡시 또는 에톡시 실란 말단기를 갖는 방사형 고분자:

<화학식 6>



상기 화학식에서 R₀는 -CH₂O-[CO-(CH₂)₅-O]_m-X, R₁은 -C₂H₅ 또는 -CH₂O-[CO-(CH₂)₅-O]_n-X이고, X는 -OCONH-(CH₂)₃-Si(OC₂H₅)₃.

-OCH₂CH(CH₃)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)₂(OC₂H₅), -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)₃(OC₂H₅)₂ 또는 -OCH₂CH(OH)-CH₂O(CH₂)₃-Si(CH₃)(OCH₃)₂ 중에서 선택된 하나의 치환기를 나타내며, R₄는 알킬렌 또는 아릴렌이고, m은 2 내지 20이다.

청구항 3.

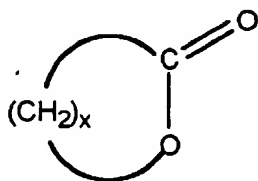
제 2 항에 있어서,

분자량이 500 내지 20,000인 것을 특징으로 하는 방사형 고분자.

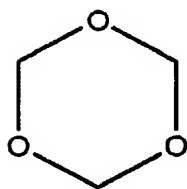
청구항 4.

하기 화학식 2 내지 5 중 하나의 환형구조 유기모노머를 R-(OH)_n (n≥2)로 표시되는 다가알콜과 개환중합시킨 후, 그 생성물을 메톡시기 또는 에톡시기를 갖는 실란화합물과 반응시키는 것을 포함하는, 제 1 항에 따른 화학식 1의 방사형 고분자의 제조방법:

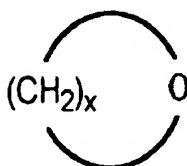
<화학식 2>



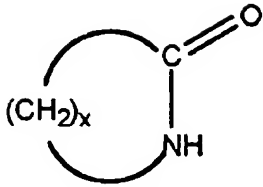
<화학식 3>



<화학식 4>



<화학식 5>



상기 화학식 2 내지 5에서 x 는 2 내지 5의 값을 가진다.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 다가알콜은 디(트리메틸올)프로판, 디(펜타에리트리톨) 또는 그의 유도체인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 4 항에 있어서,

메톡시기 또는 에톡시기를 갖는 실란화합물은 3-이소시아네이트프로필 트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필 디메틸에톡시실란, 3-글리시독시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-글리시독시프로필 메틸디메톡시실란 중에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 1 항의 방사형 고분자와 실리케이트 고분자의 혼합물을 졸-겔 반응시킨 후 열분해하여 제조된, 나노기공이 도입된 저유전성 고분자 박막.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

실리케이트 고분자는 메틸실세스퀴옥센, 에틸실세스퀴옥센 또는 하이드로젠실세스퀴옥센인 것을 특징으로 하는 저유전성 고분자 박막.

청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 실리케이트 고분자는 트리클로로실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸디에톡시실란, 메틸디메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸디에톡시실란, 에틸디메톡시실란, 비스트리메톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴에탄, 비스트리에톡시실릴메탄, 비스트리에톡시실릴옥탄 및 비스트리메톡시실릴헥산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 한가지 이상을 졸-겔 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 저유전성 고분자 박막.

청구항 10.

제 7 항에 있어서,

방사형 고분자 및 실리케이트 고분자 화합물의 혼합 중량비가 1:99 내지 50:50인 것을 특징으로 하는 저유전성 고분자 박막.

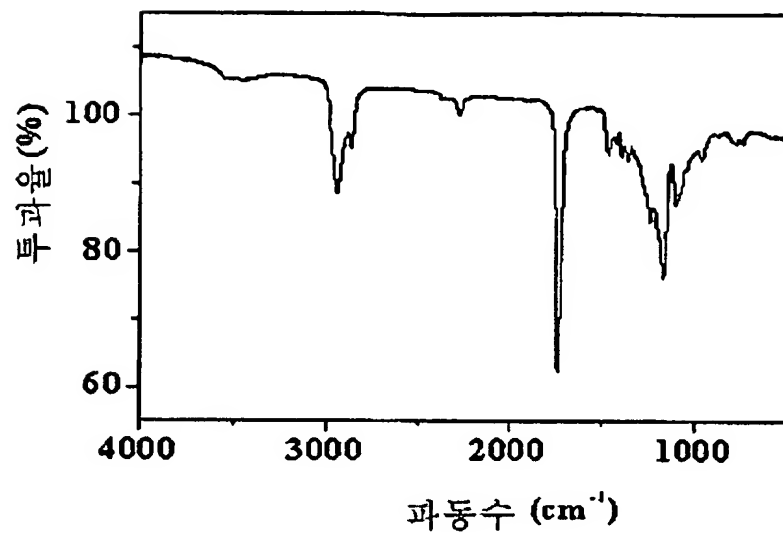
청구항 11.

제 7 항에 있어서,

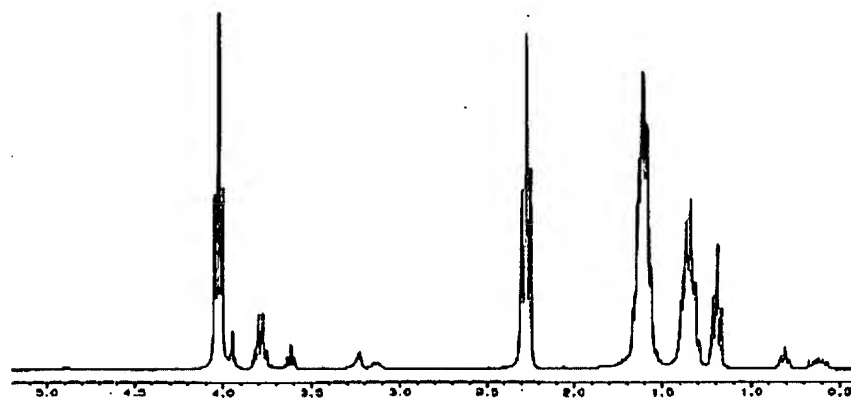
열분해가 200 내지 500℃ 온도, 질소 분위기 또는 진공상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 저유전성 고분자 박막.

도면

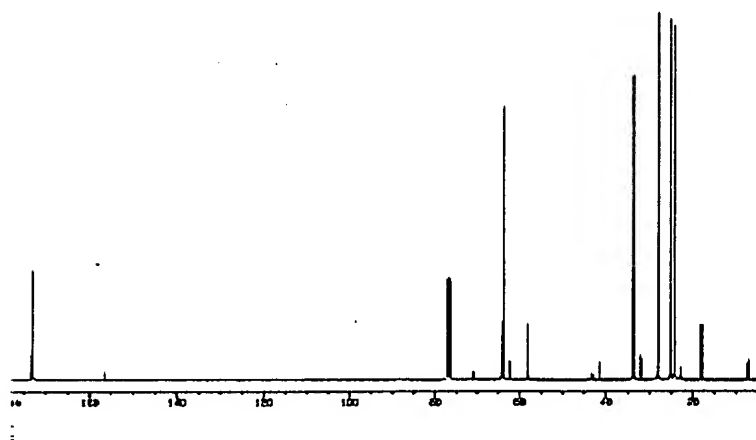
도면 1



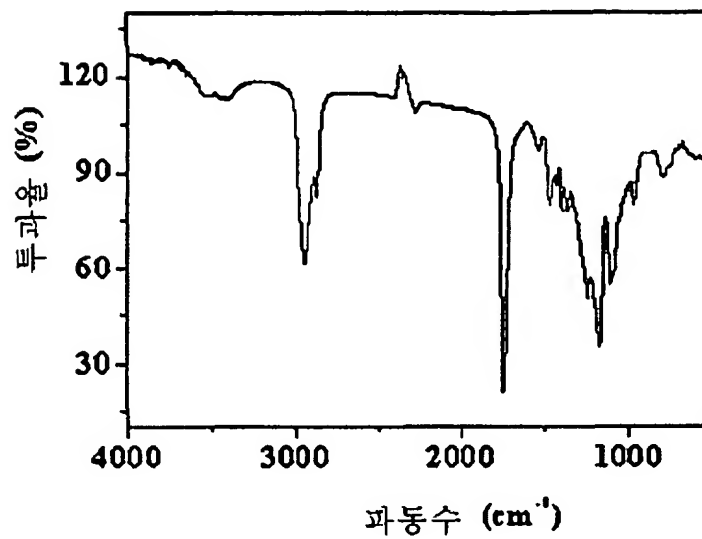
도면 2



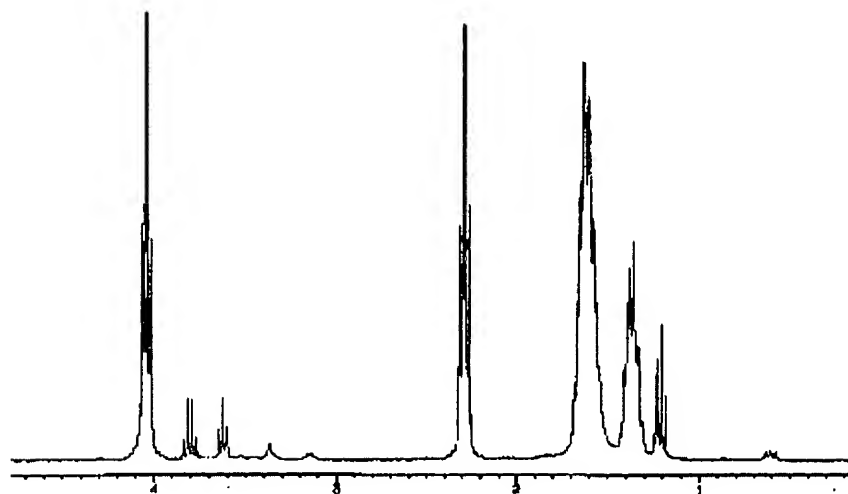
도면 3



도면 4



도면 5



도면 6

